

# 具有辐射聚合能力的 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 溶胶-凝胶玻璃的制备及其 X 射线光刻性能研究

赵福华<sup>1,2</sup>, 谢永军<sup>1</sup>, 许素莲<sup>2</sup>, 刘刚<sup>1</sup>, 付绍军<sup>1</sup>

(1. 中国科技大学国家同步辐射实验室, 合肥 230026; 2. 长春理工大学材料与化工学院, 长春 130023)

**摘要** 采用溶胶-凝胶方法制备了一种新颖的具有辐射聚合能力的  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  凝胶薄膜. 并采用 X 射线作曝光光源对薄膜进行了曝光, 通过 FTIR 的测试, 分析了薄膜曝光前后的结构变化. 结果表明, 该材料具有良好的辐射聚合能力. 采用 XPS 分析了薄膜的成分, 并证实了 Hf 元素的存在. 用椭偏仪测试了薄膜的折射率, 结果证实, 加入  $\text{HfO}_2$  提高了体系的折射率. 利用其辐射聚合能力, 采用 X 射线通过掩模板进行曝光, 利用曝光部分与未曝光部分在溶剂中的溶解度差, 在薄膜上制备了高为  $0.8\ \mu\text{m}$ 、周期为  $1\ \mu\text{m}$  的衍射光栅, 进一步证实了材料具有良好的辐射聚合能力.

**关键词**  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ ; 溶胶-凝胶; 辐射聚合; 光栅

**中图分类号** O631

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2006)07-1376-04

近年来, 采用溶胶-凝胶方法制备高质量微光学元件的技术发展迅速<sup>[1]</sup>. 具有两种无机组分网络结构的溶胶-凝胶混合材料在制备微光学元件方面具有稳定的物理性能、化学性能和良好的光学性能, 而且用这种材料制作微光学元件的方法简单且成本低廉. 另外, 合成材料的温度较低. 近几年, 有关各种具有光敏性溶胶-凝胶混合材料的报道很多<sup>[2~4]</sup>.

纯  $\text{HfO}_2$  薄膜材料不仅有较高的折射率, 而且在较宽的波长范围内透射性较好, 还具有很好的热稳定性及机械性能, 更重要的是它具有较高的损伤阈值, 在制备高性能器件和高能激光方面具有重要的应用. 而且  $\text{HfO}_2$  与  $\text{SiO}_2$  掺杂, 将提高整个体系的稳定性和折射率<sup>[5]</sup>, 体系的损伤阈值也比  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  体系高很多<sup>[6]</sup>. 因此, 本文选择  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  混合体系, 制备了一种新颖的具有辐射聚合能力的  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  溶胶-凝胶薄膜, 并利用其辐射聚合能力, 通过掩模板采用 X 射线作曝光光源进行曝光, 利用曝光部分与未曝光部分在溶剂中的溶解度差, 在薄膜上制备了高为  $0.8\ \mu\text{m}$ 、周期为  $1\ \mu\text{m}$  的衍射光栅, 研究了其光敏性, 进一步证实了材料具有良好的辐射聚合能力. 利用其辐射聚合能力制备衍射光栅, 省去了传统方法中繁琐的刻蚀步骤, 不再使用昂贵的刻蚀机. 因此, 使用这种方法制备微光学元件其方法简单、设备容易操作, 而且成本低廉<sup>[7]</sup>.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(Dow Corning 公司, 美国); 异丁氧基铪(Alfa Aesar 公司, 美国); 甲基丙烯酸(中国医药集团化学试剂有限公司, 化学纯); 正丁醇(中国医药集团化学试剂有限公司, 分析纯).

### 1.2 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 溶胶的制备

以异丁氧基铪为  $\text{HfO}_2$  的前驱体, 以甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷为  $\text{SiO}_2$  的前驱体, 制备了含有

收稿日期: 2005-10-14.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 10402039 和 10272098)资助.

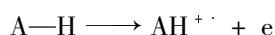
联系人简介: 谢永军(1974 年出生), 男, 博士, 讲师, 主要从事有机-无机复合材料及应用研究. E-mail: xyj@ustc.edu.cn

$\text{HfO}_2$  与  $\text{SiO}_2$  两种无机组分的混合溶胶. 制备过程分为以下三步: (1) 以异丁氧基铪为前驱体, 以少量正丁醇为溶剂, 以甲基丙烯酸为络合剂,  $V(\text{异丁氧基铪}):V(\text{甲基丙烯酸})$  为 1:1, 混合搅拌 3 h, 使反应完全. (2) 将 1 molL 甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷溶解在一定量的正丁醇中, 再加入一定浓度的盐酸溶液作催化剂, 混合搅拌 3 h, 使甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷完全水解. (3) 将上述两种溶液以 Si/Hf 原子比为 4:1 混合, 搅拌 34 h 后, 溶液变成溶胶.

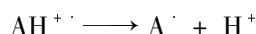
### 1.3 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 凝胶薄膜的制备

将溶胶经 0.2  $\mu\text{m}$  的过滤器过滤, 再用旋涂法将溶胶旋涂于清洗过的硅基片上, 形成膜的厚度取决于旋涂的转数和溶胶的浓度. 再将载有膜的硅基片放在 100  $^\circ\text{C}$  的热板上前烘 15 min, 除去膜层中的溶剂, 然后通过掩模板采用 X 射线作曝光光源进行曝光(时间为 5 min). 在被曝光的部分中, 由于 X 射线的能量较高, 可以引发硅烷中烯类单体产生自由基或离子, 再引发烯类单体聚合, 这种聚合称为辐射聚合<sup>[8]</sup>.

分子吸收辐射能后, 使电子从分子中完全脱离出来, 形成阳离子自由基,



阳离子自由基不稳定, 将离解成一个阳离子和一个自由基, 阳离子一般以质子形式脱出:



生成的  $\text{A}^{\cdot}$  自由基将引发烯类单体聚合.

将曝光后的薄膜放在乙醇中显影, 利用未被曝光的部分(未发生聚合的部分)在乙醇中溶解度大, 而被曝光的部分(发生聚合的部分)溶解度小, 将未被曝光的部分全部溶解掉, 留下被曝光的部分, 于是在膜层中形成了所需要的图形, 最后将带有图形的膜层放在 180  $^\circ\text{C}$  的热板上后烘 1 h, 使图形更加坚固.

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

用 MAGNA-IR750 傅里叶变换红外光谱仪测定了 X 射线曝光前后薄膜的红外光谱(图 1). 从图 1 谱线 *a* 可以看出, 1 638  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{C}=\text{C}$  吸收峰<sup>[1]</sup>, 该峰为薄膜中甲基丙烯酸基中的  $\text{C}=\text{C}$  吸收峰, 图 1 谱线 *b* 中没有  $\text{C}=\text{C}$  吸收峰, 说明薄膜在 X 射线的辐射下  $\text{C}=\text{C}$  键完全聚合了. 图 1 中谱线 *a* 上的 1 720  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{C}=\text{O}$  吸收峰, 这是甲基丙烯酸基中的  $\text{C}=\text{O}$  吸收峰.  $\text{C}=\text{O}$  吸收峰应位于 1 740  $\text{cm}^{-1}$  处, 但对于甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷而言, 甲基丙烯酸基中的  $\text{C}=\text{O}$  键与  $\text{C}=\text{C}$  键发生共轭, 引起  $\text{C}=\text{O}$  吸收峰的峰位由原来的 1 740  $\text{cm}^{-1}$  位移至 1 720  $\text{cm}^{-1}$ . 图 1 谱线 *b* 中由于  $\text{C}=\text{C}$  键的消失,  $\text{C}=\text{O}$  吸收峰由 1 720  $\text{cm}^{-1}$  位移回到 1 738  $\text{cm}^{-1}$  处. 在图 1 谱线 *a* 中, 944  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{Si}-\text{O}(\text{H})$  吸收峰, 1 166  $\text{cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_3$  吸收峰, 这两个峰在图 1 谱线 *b* 中均消失, 说明在亚稳态的硅氧烷网状结构中, 甲硅烷醇与烷氧基(也可能为水)之间发生了缩聚反应.

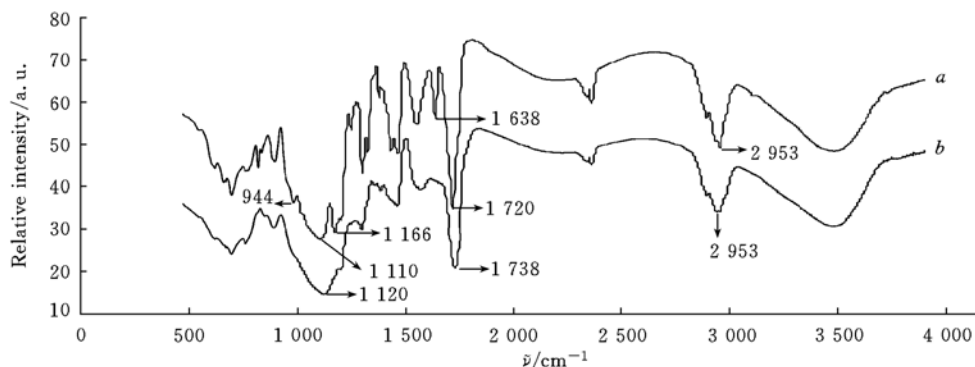


Fig. 1 FTIR spectra of an organically modified sol-gel thin film before (*a*) and after (*b*) X-ray irradiation (50  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , for 5 min)

从图 1 还可看出, 两个谱线中均存在 Si—O—Si 键, 但图 1 谱线 *b* 中的 Si—O—Si 键角略为增大, 且产生位移, 由  $1\ 110\ \text{cm}^{-1}$  位移至  $1\ 120\ \text{cm}^{-1}$  处. 两条谱线中分别在  $2\ 953\ \text{cm}^{-1}$  和  $2\ 953\ \text{cm}^{-1}$  处有强吸收带, 这个强吸收带为薄膜中未完全水解的 Si—O—CH<sub>3</sub> 中的 —CH<sub>3</sub> 吸收带.

FTIR 光谱分析表明, 有机体系与无机体系共存于薄膜中, 经 X 射线曝光后, 薄膜的结构发生了变化, 有机体系中 C=C 键完全聚合, 表明该薄膜具有良好的辐射聚合能力.

## 2.2 XPS 分析

由图 2 (XPS 谱) 可以看出, 凝胶薄膜中含有 C, Si, O 和 Hf 4 种元素, 其摩尔分数分别为: 59.91% (C), 10.49% (Si), 27.63% (O), 1.96% (Hf). 由元素的百分含量得知, Si/Hf 原子比为 5/1, 而加入的 Si/Hf 原子比为 4/1, 这是因为少量的异丁氧基铝水解生成 HfO<sub>2</sub> 晶体被过滤出去的缘故.

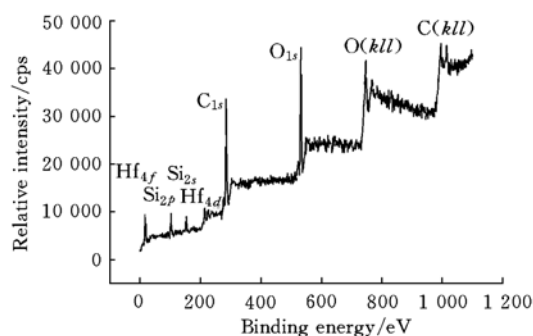


Fig. 2 XPS survey spectrum

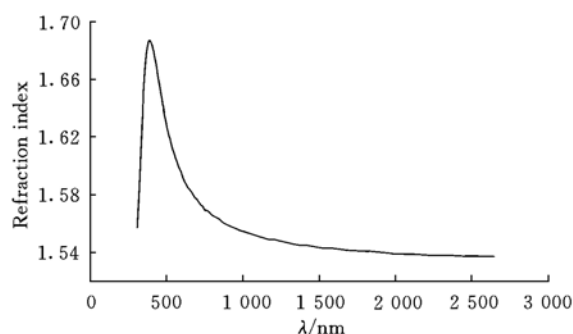


Fig. 3 Refractive indexes at different wavelengths

## 2.3 折射率的测定

用椭圆仪测量了后烘过的 HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜的折射率. 不同波长的折射率分布见图 3, 在波长为 390 nm 时, 凝胶薄膜折射率为 1.687, 在波长为 441.9 和 632.8 nm 时, 凝胶薄膜折射率分别为 1.663 和 1.587.

## 2.4 光栅的制作过程

将溶胶经  $0.2\ \mu\text{m}$  的过滤器过滤, 采用旋涂法以  $3\ 000\ \text{r}/\text{min}$  旋转速度将溶胶旋涂在硅基片上, 然后将样品放在  $100\ \text{C}$  的热板上前烘 15 min, 去掉膜层中的溶剂. 以刻有光栅图案的  $5\ \mu\text{m}$  厚的聚酰亚胺薄片作掩模板, 在中国科技大学国家同步辐射实验室软 X 射线光刻实验站进行曝光, 曝光量为  $50\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ , 曝光时间为 5 min (见图 4). 将曝光后的薄膜在乙醇溶液中显影 20 s, 溶解掉未曝光部分, 在薄膜中形成了高为  $0.8\ \mu\text{m}$ , 周期为  $1\ \mu\text{m}$  的光栅图案 (见图 5).

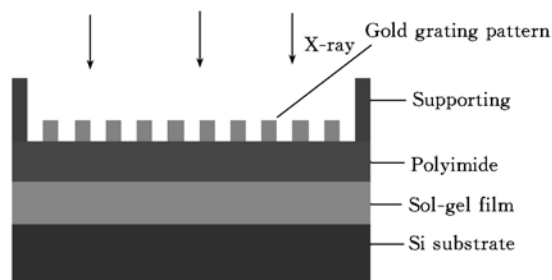


Fig. 4 Exposed film under X-ray beam

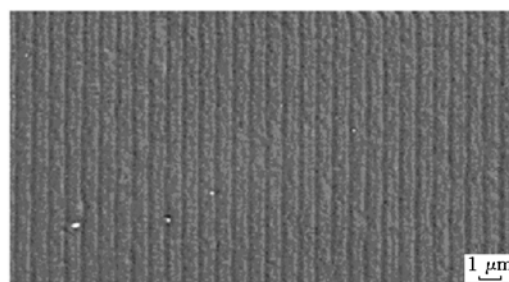


Fig. 5 The TEM image of the grating structure

## 3 结 论

采用溶胶-凝胶方法合成了一种新颖的具有辐射聚合性能的 HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 溶胶-凝胶薄膜, 并利用其辐射聚合性能, 通过掩模板采用 X 射线作曝光光源进行曝光, 利用曝光部分与未曝光部分在乙醇中的溶解度差, 在薄膜上制备了高为  $0.8\ \mu\text{m}$ 、周期为  $1\ \mu\text{m}$  的衍射光栅. 通过 FTIR 光谱的测试, 分析了薄膜曝光前后的结构变化, 结果表明, 有机硅的网状结构已形成, 有机体系中 C=C 键完全聚合, 说明该材料具有良好的辐射聚合性能.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Daniele Blanc, Serge Pelissier, Kalaichelvi Saravanamuttu *et al.*. *Adv. Mater.* [J], 1999, (11): 1508—1511
- [ 2 ] LIU Li(刘 丽), LU Qing-Hua(路庆华), YIN Jie(印 杰) *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2001, 22(11): 1943—1944
- [ 3 ] YU Xiao-Qiang(于晓强), ZHANG Xian(张 献), XU Gui-Bao(许贵宝) *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2004, 25(10): 1931—1933
- [ 4 ] Saravanamuttu K., Blanford C. F. *Chem. Mater.* [J], 2003, (15): 2301—2304
- [ 5 ] Williams Paul A., Roberts John L., Jones Anthony C. *et al.*. *J. Mater. Chem.* [J], 2002, 12: 165—167
- [ 6 ] Fournet C., Pinot B., Geenen B. *et al.*. *SPIE.* [J], 1998, 1624: 282—293
- [ 7 ] Zhao Fu-hua, Xie Yong-jun, He Shi-ping *et al.*. *Optics Express* [J], 2005, 13: 5846—5852
- [ 8 ] XIAO Chao-Bo(肖超渤), HU Yun-Hua(胡运华). *Polymer Chemistry(高分子化学)* [M], Wuhan: Wuhan University Press, 1998: 147—149

## Preparation of $\text{HfO}_2$ - $\text{SiO}_2$ Sol-gel with Radiation Polymerization Property Glass and Studies on Property of X-Ray Lithography

ZHAO Fu-Hua<sup>1,2</sup>, XIE Yong-Jun<sup>1\*</sup>, XU Su-Lian<sup>2</sup>, LIU Gang<sup>1</sup>, FU Shao-Jun<sup>1</sup>

(1. *National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*; 2. *Material and Chemical Industry Institute, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130023, China*)

**Abstract** The novel  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  gel films with property of radiation polymerization were prepared by means of sol-gel technique. The film was exposed to X-ray irradiation and the structural change in the hybrid glass thin film was monitored by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, polymerization was clearly evidenced in the mid-IR spectra by the loss of intensity of the vinyl group  $\nu(\text{C}=\text{C})$  mode at  $1638\text{ cm}^{-1}$ . The Hafnium element in the film was detected by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The atomic percentages obtained by XPS were 1.96% (Hf), 10.49% (Si), 27.63% (O), 59.91% (C), respectively. XPS result shows that the atomic ratio of Si to Hf is about 5:1. The refractive indexes of the film at different wavelengths were also measured by the ellipsometer, which showed that they were raised. Because of the solubility difference between the exposed part and unexposed part, after the film was exposed through the mask by X-ray irradiation, a grating, with a highness of  $0.8\ \mu\text{m}$  and a period of  $1\ \mu\text{m}$ , was fabricated in the  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  sol-gel glass, which showed that the film has a good property of radiation polymerization.

**Keywords**  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ ; Sol-gel; Radiation polymerization; Grating

(Ed.: S, I)

(上接第 1368 页)

《Chemical Research in Chinese Universities》于 2004 年由季刊扩为双月刊, 16 开本(A4), 每期 128 页, 采用微机排版, 激光照排, 80 g 胶版纸, 胶版印刷, 装帧质量高。国内定价 9 元/期(54 元/年), 国内外公开发售, 国际刊号 ISSN 1005-9040, 国内刊号 CN 22-1183/O6, 邮发代号 12-170。国内读者可在当地邮局订阅, 国外读者可通过中国国际图书贸易总公司(国外发行代号: 1533BM) 订阅。补订者可与本刊编辑部联系。2006 年开始与 Elsevier 公司合作出版发行网络版(<http://www.sciencedirect.com>)。

通讯地址: 长春市吉林大学前卫校区北区《高等学校化学学报》编辑部(邮政编码: 130021); 电话: 0431-8499216, 8499867, 8499870; 传真: 0431-8925344; E-mail: [cjcu-k@jlu.edu.cn](mailto:cjcu-k@jlu.edu.cn); <http://www.cjcu.jlu.edu.cn>。